

## 附件 6

# 《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）（征求意见稿）》 等 4 项标准的编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为促进环境空气颗粒物来源解析（以下简称“源解析”）研究工作的业务化，促进各地科学、规范地开展源解析研究工作，受生态环境部大气环境司委托，中国环境监测总站承担“大气颗粒物源解析监测技术体系构建及业务化技术支持”项目，组织开展“开放源扬尘颗粒物采样技术规范”、“环境空气和废气 颗粒物手工采样 滤膜自动称量法技术规范”、“环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法”、“环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖的测定 衍生化气相色谱质谱法”方法研究，编制相应的标准规范。

### 1.2 工作过程

接到任务后，根据工作内容，进行任务分解，分别成立 4 个标准编制组。其中《开放源扬尘颗粒物采样技术规范》标准编制组由中国环境监测总站、南开大学、西安市环境监测站、天津市生态环境监测中心、福州市环境监测中心站相关技术人员组成，《环境空气和废气 颗粒物手工采样 滤膜自动称量法技术规范》编制组由中国环境监测总站、辽宁省环境监测实验中心相关技术人员组成，《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法》编制组由中国环境监测总站相关技术人员组成，《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖的测定 衍生化气相色谱质谱法》编制组由北京市环境保护监测中心、中国环境监测总站相关技术人员组成。

4 个标准编制组分别查阅国内外相关的标准方法和技术规范，调研相关的方法研究进展和各地源解析工作实际情况等，对所收集的资料进行整理和汇总，编写《开放源 扬尘颗粒物 采样技术规定初稿》、《环境空气和废气 颗粒物手工采样 滤膜自动称量法技术规范初稿》、《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法初稿》和《环境空气和废气 颗粒物中左旋

葡聚糖的测定 衍生化气相色谱质谱法初稿》。

2018年4月20日，项目组在北京召开技术研讨会，生态环境部大气司和监测司相关负责人参会，4个标准编制组分别报告了研究内容、技术路线、技术手段等内容。与会专家进行技术研讨，提出修改意见，形成会议纪要。

2018年5月~8月，根据专家意见，4个标准编制组进一步梳理标准技术难点和疑点问题，继续开展方法研究，优化确定关键技术参数，并结合各地的实际应用经验，对技术文件进行完善，形成4个标准的征求意见稿。

2018年8月21日，项目组在北京召开专家研讨会，邀请来自中国环境科学研究院、中国科学院青藏高原研究所、北京市环境保护科学研究院、上海市环境监测中心、济南市环境监测中心站、广州市环境监测中心站等6家单位的专家参会。与会专家认真听取了项目组汇报，审阅了相关材料并进行质询和讨论，形成以下意见：

(1) 项目组在充分调研国内外源解析相关监测方法研究进展的基础上，针对存在技术难点和疑点问题进行研究，编写了《开放源 扬尘颗粒物 采样技术规定》等4项技术文件，内容完整，格式规范，可为我国源解析工作的业务化提供重要支持。

(2) 鉴于当前源解析业务化的迫切需求，建议尽快修改完善后上报生态环境部。

(3) 主要修改意见如下：

1) 《开放源 扬尘颗粒物 采样技术规定》：明确技术规定的适用范围；明确城市扬尘定义，与其他扬尘进行区分；细化扬尘的采样及质控要求。

2) 《环境空气和废气 颗粒物质量浓度的测定 自动称重法技术规定》：细化天平选择、温湿度、称重间隔时间等条件，与最新标准保持一致；仪器检定和校准分开，单独成节；修改方法原理。

3) 《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法》：明确适用范围；去掉采样部分。

4) 《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖的测定 衍生化气相色谱质谱法》：明确适用范围；去掉采样部分。

根据专家意见，4个标准编制组进行修改完善，形成最终的征求意见稿。

## 2 标准制订的必要性分析

随着城市化、工业化、区域经济一体化进程的加快，我国部分地区在二三十年内集中爆发了发达国家需经历上百年的各类环境污染问题，尤其以近年来我国部分城市群持续出现以颗粒物为特征污染物的大范围灰霾天气为典型代表，对人民群众健康和社会经济发展造成不利影响。为此，我国新修订的《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）通过降低 PM<sub>10</sub> 质量浓度的限值，新增 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度限值，来提高环境空气颗粒物污染的控制要求。为进一步加强大气污染防治工作，改善环境空气质量，2013 年 9 月 10 日，国务院印发了《大气污染防治行动计划》（国发[2013]37 号），设定了全国地级及以上城市 PM<sub>10</sub>、重点区域和北京市 PM<sub>2.5</sub> 具体防治要求，为各级政府开展大气污染防治工作明确了量化的目标要求。为完成大气污染防治的具体目标，满足人民群众对清洁空气的迫切需求，就需要采取更有针对性更加有效的大气污染防治措施，降低各类污染源的排放量，改善环境空气质量。

我国环境空气颗粒物污染具有污染范围大、污染程度深、多种污染类型并存、污染来源复杂等特点，这给大气颗粒物防治工作带来了极大的挑战。大气颗粒物防治工作首先需要开展环境空气颗粒物来源解析工作，弄清颗粒物污染的来源问题，因地制宜地提出大气污染防治措施。大气颗粒物来源解析（简称“源解析”）是基于环境受体（即环境空气）和污染源的颗粒物化学组成信息，利用源解析模型对不同类型的颗粒物排放源类进行定性识别并定量解析其对颗粒物贡献的技术方法。大气颗粒物来源解析研究工作是科学、有效开展大气污染防治工作的基础和前提，是制定环境空气质量达标规划和重污染天气应急预案的重要依据，是开展大气污染防治措施效果评估的重要手段。随着 2014 年原环境保护部发布《关于开展第一阶段大气颗粒物来源解析研究工作的通知》（环办[2014]7 号），全国省市级环保部门陆续组织完成源解析工作。由于大气颗粒物污染防治的迫切性和长期性，源解析工作的业务化已成为了必然要求。

根据《环境空气颗粒物来源解析技术路线》（环办函[2015] 191 号），我国源解析工作可分为常规模式源解析和应急模式源解析两大类。常规模式源解析是指采用源清单法、源模型法和受体模型法的源解析。我国在常规模式源解析方面已开展了较多的工作，积累了较为丰富的经验。现阶段受体模型法是主要的模型计算手段，具体是采用化学质量平衡模型（CMB）、正定矩阵因子分解模型（PMF）

或者综合采用上述两种模型进行来源解析。源清单法和源模型法是常规模式源解析的辅助手段，其中通过结合源清单法开展二次颗粒物源解析，结合源模型法开展外地传输贡献分析。通过常规模式源解析，可以得到当地不同时间的主要颗粒物来源及具体贡献，为大气颗粒物污染防治提供重要支撑。

目前，我国常规模式源解析在源解析方法的科学性、监测和模型计算方法的统一性和源解析结果的精细化等方面还需要进一步加强。在源解析方法的科学性上，现有关于二次颗粒物来源和外来传输贡献的解析方法比较单一而且相对粗糙，需要总结这些方面的科学问题，通过进一步研究，完善解决方法，提高源解析的科学性。在监测和模型计算方法的统一性上，关于污染源分类、源和受体监测分析方法以及模型计算方法等标准规范仍比较欠缺，需要进一步制定相关的标准规范，完善源解析技术体系，最终达到我国各地源解析结果在时间和空间上的相互可比。关于源解析结果的精细化上，目前源解析结果只能得到主要的几个源类贡献，比如燃煤、机动车、工业生产、扬尘等，还不能进一步细化源解析结果，对大气颗粒物污染防治的支持有限。因此需要系统梳理当前精细化源解析存在的困难，集中攻关，不断使源解析结果精细化。

应急模式源解析是指基于颗粒物质量、离子、碳和元素等自动监测的动态源解析方法。应急模式源解析涵盖的技术手段包括基于颗粒物多组分自动监测的颗粒物源解析技术、基于单颗粒质谱的颗粒物源解析技术，基于源追踪数值模拟的颗粒物源解析技术、基于激光雷达、系留气艇等其他技术的颗粒物源解析技术、基于多种技术集成的颗粒物源解析技术等。应急模式源解析工作可分为自动监测和模型计算两大方面。应急模式源解析尚处于起步阶段，在标准规范方面几乎为空白。国内东部发达地区的环保部门已开展了一些探索，并在一些重大活动的空气质量保障工作中得到初步应用。根据现实需求以及技术发展趋势，尽快启动建立应急模式源解析相关标准规范。

为摸清全国环境监测系统大气颗粒物源解析工作现状，中国环境监测总站于2018年5月对全国地级及以上环境监测站开展大气颗粒物源解析工作情况进行了调查。调查对象包括338个地级市和省（区、兵团）监测站共366个，收到反馈326份。调查结果显示：

（1）全国三分之一的监测站开展过大气颗粒物源解析工作，其中牵头负责占开展监测站的比例已过半。106个监测站开展过大气颗粒物源解析工作，占反

馈材料总数的 33%。其中，直辖市站、省（区、兵团）站、省会城市站、计划单列市站和一般地级市站开展比例分别为 75%、43%、81%、100%和 25%。已开展大气颗粒物源解析工作的监测站中，牵头负责比例过半。106 个已开展相关工作的监测站中，65 个监测站为牵头负责，占 61%。其中，直辖市站、省（区、兵团）站、省会城市站、计划单列市站和一般地级市站牵头负责的比例分别为 100%、92%、71%、80%和 49%。

（2）京津冀及周边地区城市开展大气颗粒物源解析工作的比例较高，长三角地区监测站参与相关工作的比例较高。京津冀及周边地区、长三角地区和汾渭平原三个重点区域中，城市开展大气颗粒物源解析比例分别为 89%、58%和 55%，监测站参与比例分别为 48%、78%和 33%。

（3）监测站主要具备环境受体采样和颗粒物手工分析能力。78%的监测站具备环境受体样品采集能力；因缺少特定设备或技术人员，监测站在污染源样品采集、部分项目手工分析、自动监测方面的能力有待加强；源解析模型计算和结果评价不属于监测站的技术长项，目前仍为能力短板；监测站普遍缺少源解析专业化人才队伍，急需加强专业队伍建设。

根据各城市颗粒物源解析工作的开展情况，当前源解析研究工作尚处于业务化研究阶段，离业务化运行还有一定的差距。为推动源解析研究工作的业务化，首先需要构建一套完善的源解析监测技术方法体系，为科学规范地开展源解析研究工作提供重要支持。

通过系统梳理已有的源解析技术方法规范，未来几年需要逐步建立源解析系列标准，补充完善源解析技术方法体系，为我国源解析业务化提供重要支持。对于常规模式源解析，需要进行 5 大方面的标准制修订工作：（1）具有特定示踪作用的颗粒物有机组分（比如左旋葡聚糖、正构烷烃等）、二次反应相关的颗粒物有机组分监测方法，（2）各类颗粒物排放源（包括固定源、移动源和开放源）的采样方法，（3）源解析模型计算方法（包括 CMB、PMF 等方法），（4）实验室颗粒物自动分析方法（包括颗粒物自动称重、化学组分自动分析等）；对于应急模式源解析，需要进行 2 大方面的标准制修订工作：（1）颗粒物组分自动监测方法，包括颗粒物阴阳离子、有机碳/元素碳、无机元素等自动监测标准方法，（2）各类较为常用的颗粒物快速源解析方法，比如基于颗粒物组分自动监测的快速源解析方法、基于单颗粒质谱检测的快速源解析方法、基于数值模拟的快速源解析

方法等。

基于当前源解析工作的迫切需求，为进一步规范各类扬尘采样工作，现在需要建立土壤扬尘、道路扬尘、建筑施工扬尘、堆场扬尘等采样方法规范；为进一步规范在全国监测系统中逐渐普及的滤膜自动称重设备，需要建立滤膜自动称重技术规范；进一步提高生物质燃烧源的来源解析精准性，需要建立指示生物质燃烧的左旋葡聚糖的监测标准方法。通过开展关于扬尘采样方法、滤膜自动称重方法和左旋葡聚糖测定方法研究，编制相关的标准规范，完善源解析监测技术方法体系，来推动源解析工作的业务化。

### 3 国内外相关源解析标准规范

#### 3.1 国外相关源解析标准

国外以美国为代表的发达国家较早地开展源解析工作，建立一套相对完善的颗粒物源解析技术规范体系。美国建立的手工源解析规范体系，涵盖颗粒物组分监测和源解析模型运算等方面。值得一提的是美国已构建一套完善的源谱库，涵盖 2006 年 12 月到 2016 年 9 月建立的 5728 种 PM、VOC 和其他气体的源谱，可直接满足源解析中源谱需求。

对于 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度采样规范，美国环保署（EPA）有相关的技术文件，规定了 PM<sub>2.5</sub> 样品采集滤膜、PM<sub>2.5</sub> 采样器结构等要求。关于 PM<sub>2.5</sub> 化学组分采样规范，美国 EPA 出版了一个使用手册，即《PM<sub>2.5</sub> CHEMICAL SPECIATION/IMPROVE FIELD AUDITORS COURSE HANDBOOK》，对采样器相关使用参数等进行了规范。

对于 PM<sub>2.5</sub> 重金属组分的分析测试规范，美国有 3 个标准 EPA Compendium Method IO-3.5、EPA FEM Methods EQL-0512-201 和 EQL-0512-202 (EPA, 1999d; EPA, 2012a)，涵盖颗粒物携带重金属的提取和分析方法。

关于污染源颗粒物采样规范，美国有相关的稀释通道采样方法，如 CONDITIONAL TEST METHOD (CTM) 039 MEASUREMENT OF PM<sub>2.5</sub> AND PM<sub>10</sub> EMISSIONS BY DILUTION SAMPLING (CONSTANT SAMPLING RATE PROCEDURES)。

除了标准方法外，美国 EPA 针对颗粒物重量分析法，以及颗粒物化学组分的热/光学碳分析方法、PM<sub>2.5</sub> 阳离子和阴离子分析方法、XRF 分析方法等组分分

析方法，均给出了实验室标准操作程序（[www3.epa.gov/ttn/amtic/specsop.html](http://www3.epa.gov/ttn/amtic/specsop.html)），进一步规范颗粒物分析测试工作。

对于源解析模型运算方面，美国 EPA 提供了“A Guide to Positive Matrix Factorization”、“EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide”规范 PMF 模型使用，提供了“Protocol for Applying and Validating the CMB Model for PM<sub>2.5</sub> and VOC”、“EPA-CMB8.2 Users Manual”规范 CMB 模型的使用。

对于颗粒物组分自动监测及自动源解析，美国 EPA 鼓励使用自动监测设备开展颗粒物组分监测，但是目前还没有相关的标准规范。

### 3.2 国内相关源解析标准规范

我国目前已发布源解析技术路线、源解析技术指南、源解析监测技术指南以及一系列相关的颗粒物组分监测标准，已初步建立了颗粒物源解析技术体系。然而我国源解析技术体系还缺少污染源（固定源、移动源和开放源）采样、颗粒物示踪有机物分析、源解析模型计算（CMB 和 PMF 等模型）、颗粒物组分自动监测及源解析相关标准规范。现有源解析相关标准规范梳理如下：

关于源解析工作相关规范，发布了《环境空气颗粒物来源解析技术路线》（环办函[2015] 191 号）、《环境空气颗粒物源解析监测技术方法指南（试行）》（环办函[2014]1132 号）、《大气颗粒物来源解析技术指南（试行）》（环发[2013]92 号）。

关于颗粒物质量浓度监测，发布了《环境空气颗粒物（PM<sub>2.5</sub>）手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ656-2013）、《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》（HJ 618-2011）。

关于颗粒物无机元素监测，发布了《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 829-2017）、《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》（HJ 830-2017）、《空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法》（HJ 777-2015）、《空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 657-2013）、《环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 539-2015）。《环境空气 颗粒物中汞、砷、硒、锑、铋的测定 原子荧光光谱法》已立项在研。

关于颗粒物阴阳离子监测，发布了《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 800-2016）、《环境空气

颗粒物中水溶性阴离子（F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）。《环境空气 颗粒物中有机酸的测定 离子色谱法》已立项在研。

关于颗粒物有机碳、元素碳监测，《环境空气 颗粒物中有机碳和元素碳的测定 热光分析法》已立项在研。

关于颗粒物示踪有机物监测，发布多环芳烃相关的标准《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法》（HJ 647-2013）《环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》（HJ 646-2013）。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

**科学性原则** 所制定的标准能够满足源解析工作的特定技术需求，所选择的技术方法要科学合理。

**适用性原则** 所制定的标准要能够在不同地区的源解析工作中使用，在技术上可行，具有可操作性。

**规范性原则** 所制定的标准对关键技术指标进行统一规定，保证监测结果具有可比性。

**先进性原则** 所制定的标准要跟踪不断发展的源解析技术需求以及监测方法研究进展，采用先进技术手段开展监测。

### 4.2 标准制订的技术路线

首先通过国内外相关标准方法及研究进展、相关仪器设备研发情况、国内源解析工作中使用情况等进行调研；在借鉴已有的标准规范的基础上，针对方法中存在技术难点和疑点问题，采用室内实验或现场实验方式开展方法研究，确定相应的方法技术参数、质量保证和质量控制等要求，经过实际应用最终形成标准征求意见稿。

## 5 研究内容

### 5.1 适用范围

《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）（征求意见稿）》等4个标准规范属于环境空气颗粒物来源解析系列标准之一，适用于环境空气颗粒物来源解析工



作中相关的监测活动。其中《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）（征求意见稿）》适用于环境空气颗粒物来源解析工作中开放源扬尘颗粒物的采样；《颗粒物滤膜自动称量技术规范（试行）（征求意见稿）》适用于环境空气颗粒物来源解析工作中环境受体和污染源颗粒物手工采样滤膜的自动称量；《环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法（试行）（征求意见稿）》《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法（试行）（征求意见稿）》适用于环境空气颗粒物来源解析工作中颗粒物左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定。

## 5.2 规范性引用文件

《开放源扬尘颗粒物采样技术规范（试行）（征求意见稿）》等4个标准规范分别引用《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157）、《防治城市扬尘污染技术规范》（HJ/T 393）、《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166）、《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ 194）、《环境空气颗粒物（PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>）采样器技术要求及检测方法》（HJ 93）、《环境空气 PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>的测定 重量法》（HJ 618）、《环境空气颗粒物PM<sub>2.5</sub>手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656）、《电子天平检定规程》（JJG 1036）、《大气颗粒物来源解析技术指南（试行）》、《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南（试行）》、《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）等文件。道路扬尘的布点和采样方法部分参考了美国EPA的《AP-42, Appendix C.2, "Procedures For Laboratory Analysis Of Surface/Bulk Dust Loading Samples"》。

## 5.3 4个标准规范的主要技术内容

### 5.3.1 《开放源 扬尘颗粒物 采样技术规范（试行）（征求意见稿）》主要技术内容

扬尘源是当前我国城市环境空气颗粒物的重要来源之一，可分为土壤扬尘、道路扬尘、施工扬尘、堆场扬尘和二次扬尘等。科学、规范地开展扬尘样品采集，构建扬尘源的成分谱，直接关系到环境空气颗粒物来源解析结果的精准性以及不同城市之间的可比性。由于缺乏扬尘采样相关的标准，各地的扬尘采样方法不统一，影响源解析监测结果的科学性和可比性。因此有必要开展相关研究，建立扬尘采样的标准方法，供各地在源解析工作中参考使用。

本标准是在《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南（试行）》（环办函[2014]1132号）中扬尘采样方法的基础上编制的。在编制过程中，借鉴国内外相

关标准如《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166)、《防治城市扬尘污染技术规范》(HJ/T 393)、《AP-42, Appendix C.2, "Procedures For Laboratory Analysis Of Surface/Bulk Dust Loading Samples"》(美国EPA)等,结合各地扬尘采样的实践经验进行编制,并针对关键技术参数进行研究确定,在实际中进行了验证。

本标准对开放源扬尘颗粒物的采样布点、现场采样方法、采样设备的技术指标、采样的质量保证等技术要求进行了详细的规定,适用于环境空气颗粒物来源解析工作中开放源扬尘颗粒物的采样。

编制组对国内外相关标准及文献资料进行了调研。关于国外扬尘采样的标准方法,美国环保署仅对道路扬尘采样有相关的标准规范,具体为《AP-42, Appendix C.2, "Procedures For Laboratory Analysis Of Surface/Bulk Dust Loading Samples"》。国内仅在《环境空气颗粒物来源解析监测技术方法指南(试行)》(环办函[2014]1132号)对5类扬尘(土壤扬尘、道路扬尘、施工扬尘、堆场扬尘和二次扬尘)的采样方法进行简略规定。而全国监测系统和相关研究机构对扬尘样品采集开展了较多的研究和应用,编制组进行了工作和文献的调研,总结了5类扬尘采样方法进展。另外,编制组还调研了吸尘器种类、集尘方式以及其应用于道路扬尘采样的可行性分析,认为可选择吸尘器进行道路扬尘的采样。

在“术语和定义”中,优先参考已有标准规范中的定义,对于新的定义(比如二次扬尘),参考相关学术论文,结合实际工作进行确定。

在“设备和材料”中,根据实践工作总结,分别给出5类扬尘现场采样以及样品制备中所需的主要设备和材料。关于道路扬尘的采样工具,规定了吸尘器的主要技术指标。

在“布点要求”中,根据源解析工作的需求以及实际可操作性,规定了5类扬尘的点位设置方法和数量要求、样品混合要求、点位周边环境要求等。为提高土壤扬尘的代表性,当主导风向不是东、南、西、北风向时,要求在上风向增加布设3个点位。对于道路扬尘,考虑国内城市较难找到相邻路口距离大于2.4 km的道路,而且相邻路口的距离往往较短,随机确定3个采样区域,其代表性有限,不能完全照搬美国EPA的AP-42采样方法,只能进行部分借鉴。根据各地的实践经验,确定一条道路上需选择3个采样区域,每个区域相互距离800 m,中间可包含路口。对于施工扬尘,既要采集施工现场的样品,又要采集不同品牌或不同标号的水泥样品。对于堆场扬尘,需要根据堆场的种类,综合考虑矿山、建材等堆

场，确定采样的堆场。对于二次扬尘，要求以环境空气来源解析工作中设立的环境空气颗粒物采样点位为中心，选择临街的建筑进行采样。

在“采样程序”中，对采样方案的制定、采样准备、采样步骤进行了详细规定。“采样方案的制定要求”根据已有的资料，选取本地区主要的扬尘类别进行采样，规定了采样方案的内容要求。“采样准备”包括人员准备、资料收集、现场调查、采样器具准备4个部分，其中为避免污染，需要用去离子水清洗采样工具。“采样步骤”中详细规定了5类扬尘现场采样技术要求以及质量控制和质量保证要求。

在“样品保存和制备”中，规定了现场采集样品的运输过程中的保存条件以及达到实验室后的保存条件。由于粒径和成分存在差异，5类扬尘的样品制备要求也不一样，在本节中分别进行了详细说明。对于过筛后样品的保存，也进行了详细规定。

在“附录A”中，分别列出了5类扬尘现场采样记录表，每个表中包含采样日期、采样人员、样品编号、经纬度、样品量等基本信息，还针对不同扬尘，设计了相关污染源相关信息的调查要求。

### 5.3.2 《颗粒物滤膜自动称量技术规范（试行）（征求意见稿）》主要技术内容

目前发布的《环境空气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）、《PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 采样器技术要求及检测方法》（HJ 93-2013）等相关标准，为环境空气颗粒物源解析中环境受体和污染源 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的手工监测提供了技术依据，但是随着源解析工作逐步走向业务化，大量的滤膜需要称量和分析，因而手工称量已经不能满足工作需求，急需配套自动化的称量方法。

本技术规范是对现有标准《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194-2005）和《环境空气颗粒物 PM<sub>2.5</sub> 手工监测方法（重量法）技术规范》（HJ 656-2013）的补充，也是基于《环境空气 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 的测定 重量法》（HJ 618-2011）规定的重量法，通过自动称量系统对源和受体滤膜的颗粒物样品质量进行称量的详细规定。此外，用于颗粒物来源解析中开放源的样品，经过再悬浮之后得到的滤膜样品也可以通过这种方式进行称量。

本技术规范包括了自动称量的设备要求、操作过程、技术要求、质量保证和质量控制等方面的要求，以保证重量法自动称量 PM<sub>10</sub> 和 PM<sub>2.5</sub> 等颗粒物浓度的准确性和可重现性。同时规定了统一的记录表格，用于检查监测过程每一步骤操

作是否规范。

编写组调研了国内环境监测系统和科研单位目前使用的主要品牌的进口和国产的自动称量系统，这些仪器均具有良好的密闭性，具有恒温恒湿调节功能，使滤膜在每次称量前进行恒定的温度湿度平衡，平衡后的滤膜通过滤膜运输装置送至称量天平，继而进行自动批量称量，称量结果通过相应管理软件进行数据储存和分析管理，能够实现滤膜上采集到的颗粒物质量计算的自动化。

在本技术规范编写的仪器设备中，综合了目前国内在用的主要品牌仪器的配置，规定了颗粒物滤膜自称称量系统应配备软件控制系统、称量天平、恒温恒湿系统、减震装置、电荷平衡装置、滤膜存储装置、滤膜输送装置等软硬件要求。上述配置齐全则能够满足自动称量的基本要求。

在称量过程的编写中，按照颗粒物重量法称量的要求，设置自动称量步骤，包括规定了称重前滤膜的检验和处理、启动自动称量系统、滤膜编码、恒温恒湿条件设置、电荷平衡时间设置、滤膜称量、数据存储及输出、采样前后滤膜的运输和保存等步骤。

本技术规范还对自动称量系统校准进行了规定，即对影响称量准确性的关键部分，如称量天平、温湿度传感器、滤膜输送装置等应定期检定、校准和维护。

质量控制和质量保证部分的规定，确保了环境空气中颗粒物测量值的不确定性在规定的限制范围内。为了获得准确数值，维护、测试和校准程序是必须进行的程序，这些程序是保证称量的质量水平的最低要求。同时，可追溯的空气质量数据也是必不可少的。对于颗粒物自动称量实验室的关键部分，如滤膜、仪器系统以及数据等，都必须对其进行质量控制。所得到的数据，需要建立一套质量管理制度，定期对数据进行准确性以及可靠性的考核。

注意事项中重点考虑滤膜使用过程中避免受到污染应注意的要点，以及在启动称量任务之前，必须完成自动称量系统的检查任务。

为了考察本技术规范在实际工作中的适用情况，辽宁省环境监测实验中心组织几家实验室开展了方法的验证。采用不同品牌的自动称量系统，选取了玻璃纤维、石英纤维、聚丙烯和聚四氟乙烯四种材质的滤膜进行采样，用自动称量系统进行称量，按照每小时称量一次，考察 72 h 期间滤膜质量变化的情况。结果表明，玻璃纤维和石英滤膜平衡时间 24 h 可以达到每小时质量差值小于 0.04 mg，而聚丙烯和聚四氟乙烯滤膜建议延长至 48 h。因此，本技术规范中滤膜在自动称

重系统内平衡的时间规定为平衡 24~48 h 后进行称量。

### 5.3.3 《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 离子色谱法（试行）（征求意见稿）》主要技术内容

左旋葡聚糖及其立体异构体被认为是含纤维素生物质燃烧源的有机示踪物，故可通过监测环境空气和废气颗粒物中左旋葡聚糖及其立体异构体的浓度水平，判断生物质燃烧源的管控情况。本标准选用离子色谱法对采集的环境空气和废气颗粒物样品中的左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖进行测定，以去离子水超声提取、C18 柱去除疏水性有机物、Na 柱去除重金属离子，阴离子色谱柱分离后，用脉冲安培检测器检测。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

本方法依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，首先对国内外的分析方法进行调研，确定了分析标准建立的可行性，然后进行两部分内容的细致研究：样品保存和前处理以及分析测试方法。

#### （一）样品保存和前处理

样品保存和前处理部分主要讨论了样品的提取方式、提取剂种类、提取时间、提取剂用量、提取温度以及样品的保存时间等。由于处理后滤液需经净化柱和微孔滤膜处理，故又讨论了净化柱和微孔滤膜材质对目标物的测定影响。

（1）其中提取方式是结合 HJ 799 和 HJ 800 对环境空气颗粒物中水溶性阴阳离子的提取方式，选用便捷的超声提取方式进行样品的提取。

（2）选用纯水、20 mg/L 叠氮化钠水溶液和 200 mmol/L 氢氧化钠溶液（低浓度淋洗液）三种提取液进行提取效率对比，三种目标物在 200 mmol/L 氢氧化钠溶液（低浓度淋洗液）中的响应值较低，在叠氮化钠和纯水中的测定值相当，因叠氮化钠有爆炸性且有剧毒，购置手续复杂，因此鉴于方法的普适性，选用纯水作为提取剂。为防止糖类被微生物代谢，建议提取液尽快测定。

（3）超声提取时间讨论时选用两种 PM<sub>2.5</sub> 实际样品进行，将 15 ml 提取剂放入超声提取中进行超声，在 10 min、20 min、30 min、40 min、60 min 和 65 min 的时间节点上取 1ml 提取液进行测定，结果表明仅 10 min 时目标物的测定结果偏低，20 min~40 min 内目标物测定量变化不大，40 min 后样品测定量略有降低，因此最终选用的超声时长为 30 min。

（4）提取体积讨论时选用同一样品，取相同面积的 PM<sub>2.5</sub> 滤膜样品，用 5 ml、

10 ml、15 ml 和 20 ml 的纯水进行超声提取 30 min，结果表明提取体积为 10 ml 时效果最佳，故最终选用的样品提取体积为 10 ml。

(5) 讨论了 20℃、35℃、50℃和 65℃的提取温度，有些样品在不同温度下测定值变化不大，个别样品在 20℃时提取效果最佳，故建议超声提取尽量在室温下进行，为避免温度升高可在容器内加入冰块。

(6) 样品采集后置于洁净的滤膜盒或用一次性密封袋或用锡纸包裹，放在冰箱中-18℃冷冻保存，在 1 个月内测定，目标物测定值变化不大。

## (二) 分析测试方法

测定的色谱条件主要是通过调整淋洗液浓度和柱温对目标物以及可能存在的干扰（阿拉伯糖醇和海藻糖）进行有效分离。方法确定后应用标准溶液和实际样品对方法的检出限、精密度和准确度进行了考察，当样品提取液进样量为 200  $\mu\text{l}$ ，左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的检出限均为 0.02  $\mu\text{g}$ ，测定下限均为 0.08  $\mu\text{g}$ ；对左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖加标量均为 0.10  $\mu\text{g}$ 、0.50  $\mu\text{g}$  和 5.00  $\mu\text{g}$  的三个不同浓度空白膜加标样品进行测定，平行测定 6 次，相对标准偏差为 6.8%~12%；对左旋葡聚糖浓度为 0.183  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.426  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、甘露聚糖浓度为 0.029  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~0.054  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、半乳聚糖浓度为 12.2  $\text{ng}/\text{m}^3$ ~17.6  $\text{ng}/\text{m}^3$  的环境空气  $\text{PM}_{2.5}$  样品和加标样品进行平行 6 次测定，加标回收率为 73.2%~86.1%。

对左旋葡聚糖浓度为 0.474  $\mu\text{g}/\text{g}$ 、甘露聚糖和半乳糖为未检出的废气颗粒物样品和加标样品进行平行 6 次测定，加标量均为 0.100  $\mu\text{g}$ /0.067g，加标回收率为 94.3%~113%。

### 5.3.4 《环境空气和废气 颗粒物中左旋葡聚糖、甘露聚糖和半乳聚糖的测定 衍生化/气相色谱-质谱法（试行）（征求意见稿）》主要技术内容

左旋葡聚糖、半乳聚糖和甘露聚糖是含纤维素生物质高温热解的产物，在碳水化合物的水解、微生物转化、燃煤过程、烹饪以及烘烤过程中均未被发现，所以左旋葡聚糖类化合物是源解析过程中极具指示性的化合物，目前国内外尚无标准的分析方法，随着环境保护意识的增强，污染物来源的解析越来越迫切，制定标准的分析方法将弥补源解析分析过程中由于分析方法不同而导致的结果差异，使得源解析结果更具有可比性和可靠性。

依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，

通过查阅国内外相关文献，依据方法具有普适性和易于推广的原则，初步制定了本标准的基本原则和技术路线，依据技术路线开展前处理方式的选择、甲基硅烷化衍生反应条件实验、仪器分析条件优化实验；在最佳的实验条件下，确定了本方法的检出限、精密度和回收率等主要性能指标。

#### （一）前处理方式

超声提取和快速溶剂萃取是最常用的两种固液萃取方式，也是文献报道最多的两种前处理方式，编制组对这两种提取方式做了详细的条件实验。

超声提取前处理方式，是通过空白加标的形式，研究了对目标化合物的回收率影响较大的四个指标的条件实验，包括超声提取溶剂的种类、提取溶剂体积、提取时间以及提取次数，最终得到的超声提取条件如下：根据实际样品的情况，取适量颗粒物样品放入超声提取瓶中，加入 20 ml 二氯甲烷和甲醇混合溶液（体积比为 4:1），超声提取 20 min，收集萃取液。重复萃取 2 次，合并所有萃取液，待浓缩。

快速溶剂萃取前处理方式，也是通过空白加标的形式，分别对萃取溶剂、加热温度和循环次数三个指标做了详细的条件实验，优化后的条件为：根据实际样品的情况，取适量颗粒物样品放入萃取釜中，用快速溶剂萃取仪进行提取，条件为：温度：120℃、压力：1500 psi、萃取溶剂：二氯甲烷和甲醇体积比为 4:1、循环次数：2 次。收集萃取液，待浓缩。

#### （二）甲基硅烷化衍生反应

左旋葡聚糖类化合物热稳定性差，挥发性小，难于通过非极性色谱柱分离，或者分离效果较差。因此，不能通过直接进样的方法对其进行定量分析，而需要通过目标化合物衍生化来改善化合物的极性，从而提高分离效果。

99%的 N,O-双-（三甲基硅烷基）-三氯乙酰胺（BSTFA）和 1%的氯化三甲基氯硅烷（TMCS）是最常用的衍生化试剂。甲基硅烷化试剂的加入量、反应温度和反应时间是影响甲基硅烷化衍生反应速度的三个重要参数，编制组通过加标回收的方式考察不同条件下，这三个参数对于回收率的影响，最终确定三甲基硅烷衍生化的条件为：取目标化合物 1.0 ml 于进样小瓶中，氮气吹干，迅速加入 100 μl 三甲基硅烷衍生化试剂，密封，在 70 °C 的烘箱中反应 60 min。取出进样小瓶冷却至室温后氮气吹干，准确加入 1.0 ml 二氯甲烷定容，待测。

### （三）仪器分析条件

气相色谱质谱法具有分辨率高、抗干扰能力强的优势，尤其适合基质干扰严重的颗粒物样品。编制组通过试验给出的气相色谱-质谱参考条件为：

气相色谱条件：进样量 1.0  $\mu\text{l}$ ，不分流进样；进样口温度：280  $^{\circ}\text{C}$ ；流速：1.0 ml/min；柱温：100  $^{\circ}\text{C}$ （2 min），以 13  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  上升到 300  $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min；

质谱条件：离子源温度：230  $^{\circ}\text{C}$ ；四级杆温度：150  $^{\circ}\text{C}$ ；选择离子扫描方式（SIM）；电压：70 eV；溶剂延迟：4.5 min，传输线温度：280  $^{\circ}\text{C}$ 。

### （四）方法主要性能指标

通过上述确定的前处理方式，甲基硅烷化衍生反应及气相色谱质谱条件，对方法检出限、精密度实验、准确度实验以及实际样品的加标回收实验进行了分析和统计，得到结果如下：

检出限：当定容体积为 1.0 ml，进样量为 1.0  $\mu\text{l}$  时，超声提取检出限为 0.004  $\mu\text{g}$  ~0.008  $\mu\text{g}$ ，测定下限为 0.016  $\mu\text{g}$  ~0.032  $\mu\text{g}$ ；快速溶剂萃取检出限为 0.0008  $\mu\text{g}$  ~0.003  $\mu\text{g}$ ，测定下限为 0.0032  $\mu\text{g}$  ~0.012  $\mu\text{g}$ 。

精密度：选用空白滤膜进行低、高两个浓度的空白加标实验，平行测定 6 组，超声提取方式的实验室内相对标准偏差为 6.1%~9.6%和 1.3%~3.5%，快速溶剂萃取方式的实验室内相对标准偏差为 4.4%~9.9%和 1.4%~5.2%

准确度：选用空白滤膜进行低、高两个浓度的空白加标实验，平行测定 6 组，超声提取各目标物的回收率的范围分别为 80.0%~100%、90.0%~99.0%；快速溶剂萃取各目标物的回收率分别为 90.0%~120%、92.0%~104%。

实际样品加标回收实验的结果为超声提取方式各目标化合物的回收率在 67.4%~120%之间，相对标准偏差在 6.1%~9.9%之间，快速溶剂萃取方式各目标化合物的回收率在 74.2%~120%之间，相对标准偏差在 6.4%~10%之间。